

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040477

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/08
C01B 21/076
C23C 16/34
H01L 21/285
H01L 21/3205
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-175713

(22)Date of filing : 12.06.2000

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(72)Inventor : WANG SHULIN
MIN SHII
FRED WOO
SRINIVAS RAMANUJAPRAM A
IEFUDA DEMAYO
LANDAU ZVI P
CHANG MEI
ELLWANGER RUSSEL

(30)Priority

Priority number : 99 330696 Priority date : 11.06.1999 Priority country : US

(54) METHOD FOR DEPOSITING THICK FILM OF TITANIUM NITRIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a composite TiN film having an improved step coverage, low film stress and suitable for for a plugging of small dimensions compared to the case by a standard TiN process.

SOLUTION: The method for forming a titanium nitride (TiN) layer uses the reaction between ammonia (NH₃) and titanium tetrachloride (TiCl₄). In one embodiment, a TiN layer is deposited by using the temp. of about 500° C, the pressure of about 2 Torr and the NH₃:TiCl₄ ratio of about 8.5. In an another embodiment, a composite TiN layer is formed by alternately depositing plural TiN layers with different thickness by using the process condition having different NH₃:TiCl₄ ratios. In one suitable embodiment, a TiN layer of about <20 angstrom is formed at the NH₃:TiCl₄ ratio of about 85, and after that, a thicker TiN layer is deposited at the NH₃:TiCl₄ ratio of about 8.5. By repeating the deposition of alternate layers by using two different process conditions, a composite TiN layer is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

{Date of registration}

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the approach of depositing a titanium nitride (TiN) layer on a substrate -- it is -- (a) -- the deposition approach of a titanium nitride layer equipped with the step which forms the 1st TiN layer using the reaction between ammonia (NH₃) with a pressure range of about 10–50torr and a temperature of less than about 550 degrees C and a titanium tetrachloride (TiCl₄).

[Claim 2] The deposition approach according to claim 1 by which said step (a) is performed by larger 1st NH₃:TiCl₄ ratio than about 5.

[Claim 3] The deposition approach according to claim 1 by which said step (a) is performed at the temperature of about 500 degrees C.

[Claim 4] The deposition approach according to claim 1 by which said step (a) is performed by the pressure of about 20torr.

[Claim 5] The deposition approach according to claim 1 by which said step (a) is NH₃ flow rate of about 30 to 200 sccm, and is performed by the TiCl₄ steamy flow rate of about three to 25 sccm.

[Claim 6] The deposition approach according to claim 1 by which said step (a) is performed with the 1st NH₃:TiCl₄ ratio of about 8.5, the process temperature of about 500 degrees C, and the total pressure of about 20torr.

[Claim 7] (b) Said 2nd NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach according to claim 1 that have further the step which forms the 2nd TiN layer from the reaction between NH₃ in 2nd NH₃:TiCl₄ ratio, and TiCl₄, and said 1st NH₃:TiCl₄ ratios differ.

[Claim 8] (c) The deposition approach according to claim 7 further equipped with the step which repeats said step (a) and (b) in order to form the compound TiN layer which consists of the 1st TiN layer and the 2nd TiN layer which carry out alternation.

[Claim 9] Said 2nd NH₃:TiCl₄ ratio is the larger deposition approach according to claim 7 than about 40.

[Claim 10] Said 1st NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach according to claim 7 which is about 8.5.

[Claim 11] Said 2nd NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach according to claim 10 which is about 85.

[Claim 12] Said step (b) is the deposition approach according to claim 7 performed at temperature lower than about 550 degrees C.

[Claim 13] Said 1st TiN layer is the deposition approach according to claim 7 of having the thickness between about 150–300Å, and having thickness with said 2nd TiN layer smaller than about 20Å.

[Claim 14] The deposition approach according to claim 13 further equipped with the step which repeats said step (a) and (b) in order to form the compound TiN layer which consists of the 1st TiN layer and the 2nd TiN layer which carry out alternation.

[Claim 15] The step which is the approach of depositing a compound titanium nitride (TiN) layer, and forms the 1st TiN layer using the reaction between (a) NH₃ in larger 1st NH₃:TiCl₄ ratio than about 40 and TiCl₄ on a substrate, (b) Said 1st NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach by which it has the step which forms the 2nd TiN layer on said 1st TiN layer using the reaction between NH₃ in different 2nd NH₃:TiCl₄ ratio, and TiCl₄, and said step (a) and (b) are performed at the temperature of less than about 550 degrees C.

[Claim 16] Said 1st NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach according to claim 15 by which it is larger than said 2nd NH₃:TiCl₄ ratio, and said 1st TiN layer is formed by the 1st thickness thinner than the 2nd thickness of said 2nd TiN layer.

[Claim 17] The deposition approach further equipped with the step which repeats said step (a) and (b) in order to form the compound TiN layer which consists of the 1st TiN layer and the 2nd TiN layer which are the deposition approach according to claim 15, and carry out (c) alternation.

[Claim 18] Said 1st NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach according to claim 15 which is about 85.

[Claim 19] Said 2nd NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach according to claim 15 which is about 8.5.

[Claim 20] Said step (a) and (b) are the deposition approach according to claim 15 performed at the process temperature of about 500 degrees C.

[Claim 21] Said step (a) and (b) are the deposition approach according to claim 15 performed in the pressure range between 10–50torr.

[Claim 22] The step which is the approach of depositing a compound titanium nitride (TiN) layer, and forms the 1st TiN layer using the reaction between NH₃ in (a) 1st NH₃:TiCl₄ ratio, and TiCl₄ on a substrate, (b) The step which forms the 2nd TiN layer using the reaction between NH₃ in 2nd NH₃:TiCl₄ ratio, and TiCl₄, (c) Said 2nd NH₃:TiCl₄ ratio is the deposition approach that have the step which repeats said step (a) and (b) by the method of carrying out alternation in order to generate said compound TiN layer, and said 1st NH₃:TiCl₄ ratios differ.

[Claim 23] Said step (a) and (b) are the deposition approach according to claim 22 performed at the temperature of less than about 550 degrees C.

[Claim 24] Said step (a) and (b) are the deposition approach according to claim 23 performed by the pressure higher than about 5torr.

[Claim 25] Said 1st and 2nd NH₃:TiCl₄ ratio is the larger deposition approach according to claim 21 than about 5.

[Claim 26] Said 1st NH₃:TiCl₄ ratio is the larger deposition approach according to claim 25 than about 40.

[Claim 27] Said step (a) is the deposition approach according to claim 21 which is NH₃ flow rate of about 30 to 200 sccm, and is performed by the TiCl₄ steamy flow rate of about three to 25 sccm, and said step (b) is NH₃ flow rate of about 100 to 500 sccm, and is performed by the TiCl₄ steamy flow rate of about one to 6 sccm.

[Claim 28] It is the computer storage which uses the coat deposition approach equipped with the step which forms the 1st titanium nitride (TiN) layer using the reaction between ammonia (NH₃) with a pressure [for (a) about 10–50torr], and a temperature of less than about 550 degrees C, and a titanium tetrachloride (TiCl₄) on the occasion of the time of being a computer storage containing a software routine and this software routine being performed for controlling a growth chamber by the general purpose computer.

[Claim 29] Said step (a) is a computer storage according to claim 28 performed by larger 1st NH₃:TiCl₄ ratio than about 5.

[Claim 30] Said coat deposition approach is a computer storage [equipped with the step which forms the 2nd titanium nitride (TiN) layer from the reaction between (b) NH₃ in the 2nd NH₃:TiCl₄ ratio from which said 1st NH₃:TiCl₄ ratio differs and TiCl₄] according to claim 28 further.

[Claim 31] Said coat deposition approach is a computer storage [equipped with the step which repeats said step (a) and (b) in order to form the compound TiN layer which consists of the 1st TiN layer and the 2nd TiN layer which carry out (c) alternation further] according to claim 30.

[Claim 32] It is a computer storage containing a software routine. This software routine When performing, it faces controlling a growth chamber by the general purpose computer. (a) The step which forms the 1st TiN layer which has the 1st thickness using the reaction between NH₃ in 1st NH₃:TiCl₄ ratio, and TiCl₄, (b) The step which forms the 2nd TiN layer which has the 2nd thickness thicker than said 1st thickness using the reaction between NH₃ in 2nd NH₃:TiCl₄ ratio smaller than said 1st NH₃:TiCl₄ ratio, and TiCl₄, (c) The step which repeats said step (a) and (b) in order to form the compound TiN layer which consists of the 1st TiN layer and the 2nd TiN layer which carry out alternation, A preparation, said step (a), and (b) are a computer storage with which it is carried out at the temperature of less than about 550 degrees C, and said 1st NH₃:TiCl₄ ratio uses the larger thin film deposition approach than about 40.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Background of the Invention] 1. About the deposition approach of a titanium nitride coat, especially field this invention of invention is thick, and relates to the approach of forming a titanium nitride coat without a crack.

[0002] 2. It has prevented that often use a titanium nitride coat as a metal barrier layer, and a metal is spread on the occasion of manufacture of the explanation integrated circuit of a background technique in the bottom field which is directly under this barrier layer. In addition to this in these bottom fields, a thing like much structure seen by the transistor gate, a capacitor dielectric, a semi-conductor substrate, metal Rhine, and the integrated circuit is contained.

[0003] For example, when [that] the electrode for the gates of a transistor is formed, the diffusion barrier is often formed between the metals which function as the contact section of a gate ingredient and an electrode. This diffusion barrier prevents being spread in the gate ingredient which a metal can form from polish recon. Since such metal diffusion changes the property of a transistor, namely, makes it impossible of operation, it is not a desirable thing. For example, the compound of titanium/titanium nitride (Ti/TiN) is often used as diffusion barrier.

[0004] Moreover, it has been used in order that the accumulation object of Ti/TiN may also offer the contact to the source and the drain of a transistor. for example, the silicification which is made to deposit Ti layer on (Silicon Si) substrate, and brings about Si low resistance contact for Ti layer after that in case contact is formed using (Tungsten W) plug process -- it converts into titanium (TiSiX). Then, before forming a tungsten plug, a TiN layer is formed on a TiSiX layer. In addition to being a barrier layer, the TiN layer has achieved two additional functions. That is, it contributes as a glue line which promotes adhesion of preventing the chemical attack of TiSiX by the 6 tungsten fluoride under deposition of 1W (WF6), and 2W plug.

[0005] Ti and a TiN coat can be formed by physics or chemical vapor deposition. The barrier layer of a Ti/TiN compound can be formed in the "cluster tool" of a multiplex chamber by making Ti coat deposit within one chamber, and making a TiN coat deposit within another chamber after that. When making the both sides of Ti and TiN deposit using chemical vapor deposition (CVD) and reacting with different reactant gas is possible, the both sides of Ti and a TiN coat can be formed using a titanium tetrachloride (TiCl₄). That is, under the plasma state, when four react with TiClH₂, Ti is formed, and TiN is formed when TiCl₄ reacts with nitrogen. Generally TiN can be formed depending on a specific nitrogen content compound by making TiCl₄ react with this nitrogen content compound under the plasma state or a heat condition. therefore, a TiN coat -- the reaction between TiCl₄ and ammonia (NH₃) -- using -- an elevated temperature -- it can form by CVD. However, this TiN coat has the inclination of about [2x10¹⁰ dynes //cm] two to essentially have high tensile stress, to 200A thickness. Since tensile force becomes large with the increment in thickness, if thickness exceeds about 400A, a crack will begin to grow. The consistency of a crack and the both sides of magnitude actually increase until a coat finally comes off and falls.

[0006] Therefore, in this technical field, the need for a thick TiN coat with the dependability which has an amelioration property like good step coverage or low stress exists.

[0007]

[Summary of the Invention] This invention is in the approach of forming a titanium nitride (TiN) layer using the reaction between NH₃ and TiCl₄. In one example of this invention, a TiN layer is formed at the pressure for about 10–50torr, and the temperature of less than about 550 degrees C. Specifically, this TiN layer is formed by the temperature of about 500 degrees C, the pressure of about 20torr, and the NH₃:TiCl₄ ratio of about 8.5.

[0008] In another example, a TiN layer is formed by making two or more TiN layers deposit by turns using two process steps or process step which has different NH₃:TiCl₄ ratio. As for these process steps, it is desirable to be carried out at the temperature of about 500 degrees C. The TiN layers which carry out alternation differ in those coat properties, such as stress, step coverage, and the crystal structure. The last TiN layer which constitutes the complex of these TiN(s) layer that carry out alternation has all the step coverage and the stress property which were improved as compared with TiN deposited using the process of the advanced technology. In one suitable example, the 1st TiN layer is deposited on the 1st thickness of less than about 20A in the NH₃:TiCl₄ ratio between 40–250. This 1st TiN layer has the inclination to have low membrane stress. Then, it deposits on the 2nd thickness while the 2nd TiN layer is 150–300A between 2.5–17 using the NH₃:TiCl₄ ratio of about 8.5 preferably. Although the 2nd TiN layer has the outstanding step coverage, the membrane stress is high. By repeating and forming these layers that carry out alternation, the last compound TiN layer of the thickness exceeding 1000A can be formed, and synthetic amelioration to the both sides of step coverage and membrane stress can be performed. Usually, the specific process step used for forming an early TiN layer can be made to deposit suitably [it is not important and] for the thickness from which the layer which carries out alternation differs. Especially the compound TiN layer formed using this invention is suitable to the example of plug filling (plug-fill) application with a dimension of 0.18 micrometers or less.

[0009]

[Detailed explanation of an operation gestalt] He can understand the contents of instruction of this invention easily by considering the following detailed explanation in relation to an accompanying drawing.

[0010] In order to make an understanding easy, the same component common to each drawing expressed using the same reference figure.

[0011] This invention is dealing with the problem of the crack invited to the thick coat of titanium nitride (TiN) by stress. The thick coat of TiN can be used for the example of plug application in a technique 0.18 micrometers or less. Any cracks in a coat become increase of the specific resistance of a coat, and this influences the contact resistance in a contact hole directly. this invention makes it possible to be comparatively alike using the reaction between NH₃ and TiCl₄, and to form the thick TiN coat of low stress. In one example, between 2.5–17, preferably, a TiN layer is the NH₃:TiCl₄ ratio of about 8.5, and is deposited at the temperature of about 500 degrees C. In another example, a TiN layer is about 500 degrees C in temperature preferably, and is formed by making the TiN coat of different thickness deposit by turns using two different NH₃:TiCl₄ ratios. Especially one process step needs to form the thin TiN coat of low stress, and on the other hand, although other process steps have high membrane stress, they are used for making the thick TiN coat with which step coverage was improved deposit. These two process steps are repeated until it finally reaches desired TiN layer thickness. This invention forms as a result the thick TiN coat which has all good step coverage and reduction stress. The approach of these two steps produces as a result the compound TiN layer which has the property (for example, reduction stress) improved as compared with what was obtained using the approach of a single step while making a bigger process margin possible.

[0012] System 10 drawing 1 expresses roughly the wafer processing system 10 which can be used for carrying out many examples of this invention. As for this processing system 10, it is common to have hardware configuration elements, such as a power source and a vacuum pump, with the processing chamber 100, the gas panel 130, and the control unit 110. An example of the processing chamber 100 is a TiN chamber, and this is indicated by the U.S. patent application 09th for which it applied on December 14, 1998 and which was transferred like usually / No. 211,998 "a high-temperature-chemistry gaseous-phase deposition chamber (High Temperature Chemical Vapor Deposition Chamber)" from the former, and is included in this specification by reference.

[0013] The processing chamber 100 process chamber or the processing chamber 100 is usually equipped with the support pedestal 150, and this support pedestal 150 is used for it, and it supports the substrate of semiconductor wafer 190 grade in the processing chamber 100. Using a displacement device (not shown),

within the processing chamber 100, it is moved perpendicularly and usually deals in this support pedestal 150. A semiconductor wafer 190 must be heated to the request temperature which is before processing depending on a specific process. In this invention, the wafer support pedestal 150 is heated at the heater 170 which is the embedded heating element. For example, resistance heating of the support pedestal 150 can be carried out by impressing the current from AC power 106 to a heater 170. A semiconductor wafer 190 can be heated by the support pedestal 150 next, for example, can be maintained in a 400–750-degree C process temperature requirement. The temperature sensors 172, such as a thermocouple, are also embedded in the wafer support pedestal 150, and supervise the temperature of this support pedestal 150 by the usual approach. For example, measurement temperature can be used in the feedback loop, the power source 106 of a heater 170 can be controlled, and wafer temperature can be maintained or controlled now to the request temperature suitable for the specific example of process application.

[0014] The suitable control and the accommodation of a quantity of gas flow which pass along a gas panel 130 are performed by two or more mass flow rate controllers (not shown) and the control units 110, such as a computer. The shower head 120 permits that distribute uniformly and the process gas from a gas panel 130 is introduced into the processing chamber 100. Although it is instantiation-like, the control unit 110 is equipped with the central-process unit (CPU) 112, the support circuit 114, and the memory containing the control software 116 of relation. This control unit 110 is bearing the automatic control of the various steps required of wafer processing of degassing of wafer conveyance, quantity-of-gas-flow control, temperature control, a chamber, or a chamber etc. It is treated through the various signal cables which bundle up the 2-way communication link between a control unit 110 and the various components of a processing system 10 as a signal bus 118, and are called, and the some are illustrated by drawing 1.

[0015] A vacuum pump 102 is used in order to maintain a quantity of gas flow and a pressure suitable in this processing chamber 100, while making the processing chamber 110 into a vacuum. The shower head 120 which introduces process gas in the processing chamber 100 is arranged above the wafer support pedestal 150. The "two-trains gas" shower head 120 used in this invention has two separate paths which make it possible to introduce two sorts of gas into the processing chamber 100 separately, without carrying out premixing. The detail of the shower head 120 is indicated by the U.S. patent application 09th for which entitled "the two-trains gas table face-plate for the shower head in a semiconductor wafer processing system (Dual Gas Faceplate for a Showerhead in a Semiconductor Wafer Processing System)", and it applied on June 16, 1998 and which was transferred like usually / No. 098 or 969, and is included in this specification by reference. It connects with the gas panel 130, and this shower head 120 controls and supplies the various gas by which this gas panel is used at the step from which procedure differs through a mass flow rate controller (not shown). The purge gas source of supply 104 makes it min to supply the purge gas which is inert gas to the circumference of the pars basilaris ossis occipitalis of the support pedestal 150, and for a non-wanted deposit to form on the support pedestal 150 during processing of a wafer.

[0016] deposition of a TiN coat — especially the ideal TiN coat must have low stress and good step coverage about the example of plug filling application which has the small dimension of 0.18 micrometers or less. In order to form the coat which has the optimal request property, deposition process conditions need to be adjusted suitable. In order to form the TiN coat from which the property of step coverage and stress changes on the occasion of deposition of TiN using the reaction between NH_3 and TiCl_4 , $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio can be adjusted.

[0017] In a standard TiN deposition process, the pedestal temperature exceeding 650 degrees C is often used by the typical $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio of about 5. This will produce as a result the TiN coat which has the tensile stress of about $[2 \times 10^{10} \text{ dynes //cm}]$ two about the coat of 200A thickness. A crack begins to grow up to be the coat of about 400A thickness. Generally, the stress of a TiN coat is reducible by increasing reducing deposition temperature and/or $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio. However, increase of $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio becomes reduction in step coverage.

[0018] This invention offers two alternative examples which form a thick TiN layer without the crack which has good step coverage. The process step (a) illustrated to Table 1 is used for one example. A "compound" TiN layer is formed by repeating by turns two process steps (a) which has different $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio in the 2nd example, and (b). These two steps (a) and the process parameter about (b) are illustrated by drawing 1.

[0019]

[Table 1]

表 1

	ステップ (a)		ステップ (b)	
	範囲	好適範囲	範囲	好適範囲
NH ₃ (sccm)	30~200	100	100~500	150
N ₂ (sccm)	1000~5000	2000	1000~5000	2000
TiCl ₄ (sccm)	3~25	12	1~6	1.8
N ₂ (sccm)	500~2500	1000	500~2500	1000
He(sccm)	500~2500	1000	500~2500	1000
NH ₃ :TiCl ₄	2.5~17	8.5	40~250	85
ベDESTAL				
温度(℃)	400~600	500	400~600	500
圧力(トル)	5~50	20	5~50	20
Ar(sccm)	1000~5000	2000	1000~5000	2000
バージ				

[0020] Drawing 2 (a) - (c) has illustrated the outline cross section of the substrate 200 in many phases where integrated-circuit manufacture procedures differ. Usually, the work piece of the arbitration to which coat processing is performed is meant in the substrate 200, and since the substrate structure 250 expresses a substrate 200 in the gross together with other ingredient layers formed on a substrate 200, it is used. although it is dependent on the specific phase of processing -- a substrate 200 -- a silicon semiconductor wafer -- or it is equivalent to other ingredient layers formed on this wafer. Drawing 2 (a) shows the sectional view of the substrate structure 250 of having the ingredient layer 202 which was formed like usual on the substrate 200 (for example, lithography and etching), and was patternized, for example. The ingredient layer 202 is good at the oxide (for example, SiO₂) patternized so that contact hole 202H prolonged to top-face 200T of a substrate 200 might be formed. Usually, a substrate 200 is good in the layer of silicon, a silicide, or other ingredients. the inside which whose substrate 200 is silicon and exists in the example illustrated to drawing 2 (a) -- for example, silicification -- the silicide layer 201 which is titanium (TiSiX) is formed in pars-basilaris-ossis-occipitalis 202B of contact hole 202H. The TiSiX layer 201 makes Ti deposit so that a silicon substrate 200 and the patternized oxide 202 may be covered (for example, physical gaseous-phase deposition or CVD), is formed by carrying out elevated-temperature annealing after that, and becomes formation of the TiSiX layer 201 as the result. The unreacted Ti layer 203 remains on top-face 202T of an oxide layer 202 (Ti is not formed in flank 202S of contact hole 202H for deposition [similar] of Ti). Drawing 2 (b) shows the TiN layer 204 deposited on the substrate structure 250 of drawing 2 (a).

[0021] In one example of this invention, a TiN layer or a coat 204 is formed in a CVD chamber or a chamber similar to the processing chamber 100 using the reaction between NH₃ according to the process step (a) of Table 1, and TiCl₄. After loading the wafer 190 which has the substrate structure 250 on the wafer support pedestal 150, NH₃ and TiCl₄ are introduced in the processing chamber 100 together with other gas for TiN coat deposition. TiCl₄ is introduced together with helium (helium) and nitrogen (N₂) via one gas line (not shown) of the two-trains gas shower head 120. TiCl₄ which is a liquid in chamber ** is supplied to a gas line for example, using a fluid injection system (not shown). Usually, the following quantity-of-gas-flow range can be used. They are TiCl₄:3 - 25sccm (from a liquid flow rate to proofreading), helium:500 - 2500sccm, and N₂:500 - 2500sccm. helium and N₂ are usually called "dilution" gas. It cannot be passed over having used helium and N₂ in instantiation, but it can use other gas, such as an argon (Ar) and hydrogen (H₂), as dilution gas. NH₃ of 30 - 200sccm is introduced into the processing chamber 100 via the 2nd gas line of the two-trains gas shower head 120 in the flow rate range together with the dilution gas of N₂ grade of the flow rate range of 1000 - 5000sccm. both of the dilution gas of a gas line -- the gas of a single kind -- or it can constitute, the gas, i.e., the gas mixture object, more than a

kind from which combination or a ratio differs. As for the rate of a right ratio or combination of dilution gas, it is desirable that some "balance" is maintained to operation of this invention between each quantity of gas flow in the 1st and 2nd gas lines although it is not important. The possibility of a "back flow" problem can be eliminated by maintaining almost equally the quantity of gas flow in two gas lines. The flow rate of TiCl₄ [in / flow rate / in / in more desirable one / the 1st gas line / of NH₃ / in about 100 sccm(s) and the flow rate of N₂ / about 2000 sccm(s) and the 2nd gas line] 4 is that the flow rate of about 1000 sccm(s) and helium deposits [about 12 sccm(s) and the flow rate of N₂] TiN by about 1000 sccm(s). For example, with about 5torr in the range of 10–50torr, and desirable larger total pressure than about 20torr, within the limits it is 400–600 degrees C, less than about 550 degrees C of pedestal temperature of about 500 degrees C can be used preferably. Substrate temperature can be made into about 30–40 degrees C lower than pedestal temperature although it is dependent on a specific process condition or specific conditions. Furthermore, it is set up via about 2000 sccm(s) between 1000 – 5000sccm(s), and gas line with many pars-basilaris-ossis-occipitalis inert gas purge flow rates (for example, inert gas of Ar and others) usually more nearly another than it and the purge gas source of supply 104 prepared in the pars basilaris ossis occipitalis of the processing chamber 100. This inert gas purge flow rate is useful to making to accumulate a non-wanted deposit in the background of the wafer support pedestal 150 into min. The TiN layer 204 which does not have the crack which has the membrane stress of less than [about 5×10^9 dynes //cm] two of about [1×10^9 dynes //cm] two under these process conditions could be formed, and this TiN layer 204 is equipped with the step coverage of about 95% of wraps for the contact hole which has a side attachment wall and about 7 aspect ratio near almost perpendicularly. (An aspect ratio is defined as the ratio of depth d to the width of face W of contact hole 202H in this example.) the TiN layer 204 — mainly (220) — and (200) has crystal orientation. Drawing 2 (c) shows the formation of the TiN plug 210 to the interior of contact hole 202H. A plug 210 can be formed from the structure of drawing 2 (b) with suitable flattening techniques, such as etchback of a blanket, or chemical machinery polish.

[0022] In another example, a "compound" TiN layer is formed by using the above-mentioned process step called a step (a) in relation to another process step (b). As mentioned above, NH₃:TiCl₄ ratio influences the coat property of TiN deposited [crystal structure / stress, step coverage,]. Although the TiN coat deposited according to the process step (a) shows good step coverage, its membrane stress may not be the optimal about the example of application of a thick coat. However, the TiN coat with which stress decreased can be formed by increasing NH₃:TiCl₄ ratio. The process condition or conditions of a step (a) and a step (b) are used by turns, and the TiN coat of different thickness is made to deposit on the substrate structure 250 of drawing 2 (a) in this example.

[0023] Drawing 3 (a) –3(d) shows the outline cross section of the substrate 200 which receives processing according to this alternative example. For example, drawing 3 (a) shows the same substrate structure 350 as the thing of drawing 2 (a). Drawing 3 (b) shows the 1st TiN layer 302 deposited on this substrate structure 350 to thickness t₁. Usually, using either a process step (a) or (b), the first TiN layer 302 is made to deposit on the substrate structure 350, and it deals in it. However, if the silicide layer 201 is mainly TiSiX, it is desirable to use a process step (b) for forming the first TiN layer 302. The TiN layer 302 formed using the process step (b) shows the crystal structure (200) with the modality of bearing (111).

Subsequently, as shown in drawing 3 (a), the 2nd TiN layer 304 of thickness t₂ is formed on a layer 302 using a process step (a). Since a layer 304 has good step coverage as compared with a layer 302, it is [thickness t₂] desirable that it is thicker than thickness t₁. Then, a process step (b) can be repeated, and as shown in drawing 3 (d), the 3rd TiN layer 306 of thickness t₃ can be formed on a layer 304. The final compound TiN layer 310 is repeatedly produced for a step (a) and this mutual layer deposition using (b) if needed. The thickness t_C of the compound TiN layer 310 is obtained with the sum total of thickness (t₁+t₂+t₃+ ...), such as each class 302, 304, and 306 and ... Usually, such intersection alternation of strata (called a constituent layer) 302,304,306 is made to deposit by different thickness, and it deals in it. For example, layers 302 and 306 do not necessarily need to have the same thickness mutually. However, the stress of making it deposit to thickness thicker than bad, another constituent layer is desirable [a layer / step coverage], although the constituent layer which has good step coverage is low. Thus, the formed compound TiN layer 310 will have the advantage which combined the advantage of the good step coverage offered by the process step (a), and the advantage of the reduction membrane stress by the process step (b).

[0024] For example, the TiN layer 302 which has the membrane stress of less than [about 1×10^9

dynes //cm] two usually deposits to the thickness t_1 of less than about 20A. The layer 304 which has the membrane stress of 2 about 5×10^9 dynes [/cm] less than and about 95% of step coverage is usually preferably deposited to the thickness t_2 of about 200A for 150–300A. This procedure repeats a step (a) and (b) by turns, it is repeated repeatedly if needed, and the TiN layer of final request thickness is obtained. For example, a TiN layer without the crack of 1000A thickness is obtained by about 90% of all step coverage using ***** of 5 sedimentary cycle.

[0025] A process step (b) needs to use the $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio of about 85 especially preferably within the limits of 40–250. NH_3 flow rate -- the range of 100 – 500sccm -- desirable -- about 150 sccm(s) -- **** -- on the other hand -- TiCl_4 flow rate -- the range of 1 – 6sccm -- it can be preferably referred to as about 1.8 sccm(s). It is still the same as other dilution gas flow rates, temperature, and pressure ranges being about a step (a).

[0026] The fall of process temperature and increases of $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio are two important aspects of affairs of this invention. These [to a TiN coat property] two parameters are illustrated by drawing 4 (a) – 6. Drawing 4 (a) shows the outline sectional view of the TiN layer 404 formed on the substrate 400 and the patternizing layer 402 using standard $\text{NH}_3 / \text{TiCl}_4$ deposition process with a pedestal temperature of about 680 degrees C which has the $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio of about 5. High membrane stress essentially brings a result of a layer 404 in which much crack 404C is formed. Drawing 4 (b) is a graph which shows membrane stress and specific resistance as a function of the thickness of the TiN layer 404. Membrane stress decreases from 2 to 2 cm by about 1×10^{10} dynes /cm by about 2×10^{10} dynes /as the thickness of the TiN layer 404 increases from about 200A to 1000A or more. This clear PARADOKUSU called the fall of the membrane stress accompanying increase of coating thickness is explained with “the minute crack (micro-cracking)”, i.e., the advent, of crack 404C in the layer 404 which releases the great portion of membrane stress. With a minute crack, coat specific resistance also increases more than about 140 to 260micro ohm-cm.

[0027] Drawing 5 (a) shows the TiN layer 504 without the crack formed on the patternizing ingredient layer 502 and the substrate 500. This layer 504 maintains and deposits process temperature on about 680 degrees C while increasing $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio to about 60. This TiN layer 504 does not rack its brains for a minute crack by contrast [the TiN layer 402 of drawing 4 (a)]. even if, as for membrane stress, coating thickness increases -- about [1.5×10^{10} dynes //cm] two -- it is comparatively alike, and stops uniformly and, on the other hand, coat specific resistance decreases under in about 100micro ohm-cm from about 120micro ohm-cm.

[0028] The TiN layer without a crack can be formed also by lowering process temperature to about 500 degrees C, maintaining $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio to about 5. Drawing 6 shows the membrane stress which stops less than [which has the specific resistance of about 500micro ohm-cm / about a layer with a thickness of 1000A / 1×10^9 dynes //cm] at two.

[0029] This invention offers the approach of forming low stress and the thick TiN layer of good step coverage by reducing process temperature while increasing $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ ratio as compared with a standard TiN deposition process. Generally especially this invention is applicable in the substrate structure of many others which are produced in the various phases of integrated-circuit manufacture, although it is suitable for examples of application, such as plug filling.

[0030] Although it illustrated about some suitable examples which adopted the contents of instruction of this invention and being explained to the detail, this contractor can create easily the deformation example of many others which use the contents of these instruction too.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40477

(P2001-40477A)

(43) 公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 16/08		C 2 3 C 16/08	
C 0 1 B 21/076		C 0 1 B 21/076	Z
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C
	3 0 1		3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数32 O L 外国語出願 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-175713(P2000-175713)

(22) 出願日 平成12年6月12日(2000.6.12)

(31) 優先権主張番号 09/330696

(32) 優先日 平成11年6月11日(1999.6.11)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッドAPPLIED MATERIALS, I
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア
ベニュー 3050

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外1名)

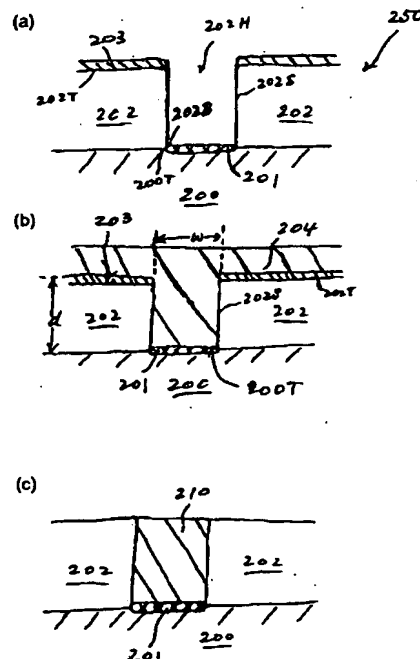
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化チタンの厚膜を堆積する方法

(57) 【要約】

【課題】標準のTiNプロセスと比較して、ステップカバレッジが改良され、膜応力が低く、小寸法のプラグ充てん適用例に適する複合TiN層を形成する。

【解決手段】 窒化チタン (TiN) 層を形成する方法は、アンモニア (NH₃) 及び四塩化チタン (TiCl₄) 間の反応を使用する。一実施例においては、約500°Cの温度、約20トルの圧力で約8.5のNH₃:TiCl₄比を使用してTiN層を堆積する。別の実施例においては、異なるNH₃:TiCl₄比を有するプロセス条件を用いて、異なる厚さの複数のTiN層を交互に堆積させることによって複合TiN層が形成される。1つの好適な実施例において、約20オングストローム未満のTiN層が約8.5のNH₃:TiCl₄比で形成され、その後、より厚いTiN層が約8.5のNH₃:TiCl₄比で堆積される。2つの異なるプロセス条件を用いて交互する層の堆積を繰り返すことによって、複合TiN層が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に窒化チタン(TiN)層を堆積する方法であって、

(a) 約10~50トルの圧力範囲及び約550℃未満の温度でのアンモニア(NH₃)及び四塩化チタン(TiCl₄)間の反応を用いて第1TiN層を形成するステップ、
を備える窒化チタン層の堆積方法。

【請求項2】 前記ステップ(a)が、約5より大きい第1NH₃:TiCl₄比で行われる、請求項1に記載の堆積方法。

【請求項3】 前記ステップ(a)が、約500℃の温度で行われる、請求項1に記載の堆積方法。

【請求項4】 前記ステップ(a)が、約20トルの圧力で行われる、請求項1に記載の堆積方法。

【請求項5】 前記ステップ(a)が、約30~200sccmのNH₃流量で、かつ約3~25sccmのTiCl₄蒸気流量で行われる、請求項1に記載の堆積方法。

【請求項6】 前記ステップ(a)が、約8.5の第1NH₃:TiCl₄比、約500℃のプロセス温度、及び約20トルの全圧力で行われる、請求項1に記載の堆積方法。

【請求項7】 (b) 第2NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応から第2TiN層を形成するステップ、
を更に備え、前記第1NH₃:TiCl₄比は前記第2NH₃:TiCl₄比とは異なっている、請求項1に記載の堆積方法。

【請求項8】 (c) 交互する第1TiN層及び第2TiN層からなる複合TiN層を形成するため前記ステップ(a)及び(b)を繰り返すステップ、を更に備える請求項7に記載の堆積方法。

【請求項9】 前記第2NH₃:TiCl₄比は約40より大きい、請求項7に記載の堆積方法。

【請求項10】 前記第1NH₃:TiCl₄比は約8.5である、請求項7に記載の堆積方法。

【請求項11】 前記第2NH₃:TiCl₄比は約8.5である、請求項10に記載の堆積方法。

【請求項12】 前記ステップ(b)は約550℃より低い温度で行われる、請求項7に記載の堆積方法。

【請求項13】 前記第1TiN層は約150~300オングストロームの間の厚さを有し、前記第2TiN層は約20オングストロームより小さい厚さを有する、請求項7に記載の堆積方法。

【請求項14】 交互する第1TiN層及び第2TiN層からなる複合TiN層を形成するため前記ステップ(a)及び(b)を繰り返すステップを更に備える、請求項13に記載の堆積方法。

【請求項15】 基板上に複合窒化チタン(TiN)層

を堆積する方法であって、

(a) 約40より大きい第1NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて第1TiN層を形成するステップと、

(b) 前記第1NH₃:TiCl₄比とは異なる第2NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて前記第1TiN層上に第2TiN層を形成するステップと、

を備え、前記ステップ(a)及び(b)は約550℃未満の温度で行われる堆積方法。

【請求項16】 前記第1NH₃:TiCl₄比は前記第2NH₃:TiCl₄比よりも大きく、前記第1TiN層は、前記第2TiN層の第2の厚さより薄い第1の厚さで形成される、請求項15に記載の堆積方法。

【請求項17】 請求項15に記載の堆積方法であって、

(c) 交互する第1TiN層及び第2TiN層からなる複合TiN層を形成するため前記ステップ(a)及び(b)を繰り返すステップ、

を更に備える堆積方法。

【請求項18】 前記第1NH₃:TiCl₄比は約8.5である、請求項15に記載の堆積方法。

【請求項19】 前記第2NH₃:TiCl₄比は約8.5である、請求項15に記載の堆積方法。

【請求項20】 前記ステップ(a)及び(b)は約500℃のプロセス温度で行われる、請求項15に記載の堆積方法。

【請求項21】 前記ステップ(a)及び(b)は10~50トルの間の圧力範囲で行われる、請求項15に記載の堆積方法。

【請求項22】 基板上に複合窒化チタン(TiN)層を堆積する方法であって、

(a) 第1NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて第1TiN層を形成するステップと、

(b) 第2NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて第2TiN層を形成するステップと、

(c) 前記複合TiN層を生成するため前記ステップ(a)及び(b)を交互する仕方で行うステップと、

を備え、前記第1NH₃:TiCl₄比は前記第2NH₃:TiCl₄比とは異なっている、堆積方法。

【請求項23】 前記ステップ(a)及び(b)は約550℃未満の温度で行われる、請求項22に記載の堆積方法。

【請求項24】 前記ステップ(a)及び(b)は約5トルより高い圧力で行われる、請求項23に記載の堆積方法。

【請求項25】 前記第1及び第2NH₃:TiCl₄比は約5より大きい、請求項21に記載の堆積方法。

【請求項26】 前記第1NH₃:TiCl₄比は約40

よりも大きい、請求項25に記載の堆積方法。

【請求項27】 前記ステップ(a)は、約30~200 sccmのNH₃流量で、かつ約3~25 sccmのTiCl₄蒸気流量で行われ、前記ステップ(b)は、約100~500 sccmのNH₃流量で、かつ約1~6 sccmのTiCl₄蒸気流量で行われる、請求項21に記載の堆積方法。

【請求項28】 ソフトウェアルーチンを含むコンピュータ記憶媒体であって、該ソフトウェアルーチンは、実行されるときに、汎用コンピュータにより成長チャンバを制御するに際して、

(a) 約10~50トル間の圧力及び約550℃未満の温度でのアンモニア(NH₃)及び四塩化チタン(TiCl₄)間の反応を用いて第1窒化チタン(TiN)層を形成するステップ、
を備える被膜堆積方法を使用する、コンピュータ記憶媒体。

【請求項29】 前記ステップ(a)は約5よりも大きい第1NH₃:TiCl₄比で行われる、請求項28に記載のコンピュータ記憶媒体。

【請求項30】 前記被膜堆積方法は更に、
(b) 前記第1NH₃:TiCl₄比とは異なる第2NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応から第2窒化チタン(TiN)層を形成するステップ、
を備える、請求項28に記載のコンピュータ記憶媒体。

【請求項31】 前記被膜堆積方法は更に、
(c) 交互する第1TiN層及び第2TiN層からなる複合TiN層を形成するため前記ステップ(a)及び(b)を繰り返すステップ、
を備える、請求項30に記載のコンピュータ記憶媒体。

【請求項32】 ソフトウェアルーチンを含むコンピュータ記憶媒体であって、該ソフトウェアルーチンは、実行されるときに、汎用コンピュータにより成長チャンバを制御するに際して、

(a) 第1NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて第1の厚さを有する第1TiN層を形成するステップと、

(b) 前記第1NH₃:TiCl₄比より小さい第2NH₃:TiCl₄比でのNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて前記第1の厚さよりも厚い第2の厚さを有する第2TiN層を形成するステップと、

(c) 交互する第1TiN層及び第2TiN層からなる複合TiN層を形成するため前記ステップ(a)及び(b)を繰り返すステップと、
を備え、前記ステップ(a)及び(b)は約550℃未満の温度で行われ、前記第1NH₃:TiCl₄比は約40よりも大きい薄膜堆積方法を使用する、コンピュータ記憶媒体。

【発明の詳細な説明】
【0001】

【発明の背景】1. 発明の分野

本発明は、窒化チタン被膜の堆積方法に関し、特に、厚く、クラックのない窒化チタン被膜を形成する方法に関するものである。

【0002】2. 背景技術の説明

集積回路の製造に際しては、窒化チタン被膜を金属バリア層としてしばしば使用して、該バリア層の直下にある下側領域内に金属が拡散するのを阻止している。これらの下側領域には、トランジスタゲート、コンデンサ誘電体、半導体基板、金属ライン、及び集積回路に見られるその他多くの構造のようなものが含まれる。

【0003】例えば、トランジスタのゲート用の電極が形成されているそのときに、ゲート材料と電極のコンタクト部として機能する金属との間に拡散バリアをしばしば形成する。この拡散バリアは、金属がポリシリコンから形成しうるゲート材料中に拡散するのを阻止する。このような金属拡散は、トランジスタの特性を変化させる、即ち動作不能にするので、望ましいことではない。例えば、チタン/窒化チタン(Ti/TiN)の化合物がしばしば拡散バリアとして使用される。

【0004】また、Ti/TiNの積重体もトランジスタのソース及びドレインに対するコンタクトを提供するために使用されてきた。例えば、タングステン(W)プラグプロセスを用いてコンタクトを形成する際に、Ti層をシリコン(Si)基板上に堆積させ、その後、Ti層をSi低抵抗接触をもたらすケイ化チタン(TiSi_x)に転換する。その後、タングステンプラグを形成する前に、TiN層をTiSi_x層上に形成する。TiN層は、バリア層であることに加えて、2つの付加的な機能を果たしている。即ち、1) Wの堆積中における六フッ化タングステン(WF₆)によるTiSi_xの化学的攻撃を防ぐこと、2) Wプラグの接着を促進する接着層として寄与する。

【0005】Ti及びTiN被膜は物理又は化学気相堆積により形成することができる。Ti/TiN化合物のバリア層は、多重チャンバの「クラスターツール」において、1つのチャンバ内でTi被膜を堆積させ、その後もう1つのチャンバ内でTiN被膜を堆積させることにより形成しうる。化学気相堆積(CVD)を用いてTi及びTiNの双方を堆積させる場合、異なる反応ガスと反応することが可能であるときには、例えば四塩化チタン(TiCl₄)を用いてTi及びTiN被膜の双方を形成しうる。即ち、プラズマ状態で、TiCl₄がH₂と反応するときにTiが形成され、TiCl₄が窒素と反応するときにTiNが形成される。TiNは、一般に、特定の窒素含有化合物に依存して、プラズマ状態又は熱状態で、TiCl₄を該窒素含有化合物と反応させることにより形成しうる。従って、TiN被膜は、TiCl₄及びアンモニア(NH₃)間の反応を用いて高温CVDにより形成しうる。しかしながら、かかるTiN被膜

は、例えば、200オングストロームの膜厚に対して 2×10^{10} ダイン/cm²程度の本質的に高い引張応力を有する傾向がある。引張力は膜厚の増加に伴って大きくなるので、膜厚が約400オングストロームを超えるとクラックが成長し始める。実際に、被膜が最終的に剥げ落ちるまで、クラックの密度及び大きさの双方が増大する。

【0006】従って、この技術分野においては、良好なステップカバレッジや低い応力のような改良特性を有する信頼性のある肉厚のTiN被膜の必要性が存在する。 10

【0007】

【発明の概要】本発明は、NH₃及びTiCl₄間の反応を用いて窒化チタン(TiN)層を形成する方法にある。本発明の一実施例において、TiN層は、約10～50トル間の圧力及び約550℃未満の温度で形成される。具体的には、該TiN層は、約500℃の温度、約20トルの圧力、及び約8.5のNH₃:TiCl₄比で形成される。

【0008】別の実施例において、TiN層は、異なるNH₃:TiCl₄比を有する2つの工程段階もしくはプロセスステップを用いて、複数のTiN層を交互に堆積させることによって形成される。これらのプロセスステップは約500℃の温度で行われるのが好ましい。交互するTiN層は、応力、ステップカバレッジ、結晶構造等のそれらの被膜特性が異なっている。これら交互するTiN層の複合体を構成する最終TiN層は、先行技術のプロセスを使用して堆積したTiNと比較して改良された全ステップカバレッジ及び応力特性を有している。 20
1つの好適な実施例において、第1TiN層は、40～250の間のNH₃:TiCl₄比で例えば約20オングストローム未満の第1厚さに堆積される。この第1TiN層は低い膜応力を有する傾向がある。その後、2.5～17の間、好ましくは約8.5のNH₃:TiCl₄比を用いて、第2TiN層が例えば150～300オングストロームの間の第2厚さに堆積される。第2TiN層は優れたステップカバレッジを有するが、その膜応力は高い。これら交互する層を繰り返し形成することによって、例えば1000オングストロームを超える厚さの最終複合TiN層を形成し、ステップカバレッジ及び膜応力の双方に対する総合的な改良を行うことができる。通常、初期のTiN層を形成するのに用いられる特定のプロセスステップは重要ではなく、そして交互する層が異なる厚さに適当に堆積させることができる。本発明を用いて形成される複合TiN層は、0.18μm以下の寸法のプラグ充てん(plug-fill)適用例に対して特に適している。

【0009】

【実施形態の詳細な説明】本発明の教示内容は、添付図面に関連して以下の詳細な説明を考察することにより容易に理解することができる。

【0010】理解を容易にするために、各図に共通の同一構成要素は同一参照数字を使用して表わした。

【0011】本発明は、窒化チタン(TiN)の厚い被膜に応力により招来されるクラックの問題を扱っている。TiNの厚い被膜は、例えば、0.18μm以下の技術におけるプラグ適用例のために使用しうる。被膜におけるどんなクラックでも被膜の固有抵抗の増大になり、これはコンタクトホールにおけるコンタクト抵抗に直接影響する。本発明は、NH₃及びTiCl₄間の反応を用いて比較的厚い低応力のTiN被膜が形成されることを可能にする。1つの実施例において、TiN層は、2.5～17の間、好ましくは約8.5のNH₃:TiCl₄比で、かつ約500℃の温度で堆積される。別の実施例において、TiN層は、好ましくは約500℃の温度で、2つの異なるNH₃:TiCl₄比を用いて、異なる厚さのTiN被膜を交互に堆積させることによって形成される。特に、1つのプロセスステップは、低応力の薄いTiN被膜を形成することを必要とし、一方、他のプロセスステップは、高い膜応力を有するがステップカバレッジが改良された厚いTiN被膜を堆積させるのに使用される。これら2つのプロセスステップは、最終的に所望のTiN層厚さに達するまで、繰り返される。本発明は、良好な全ステップカバレッジと減少応力とを有する厚いTiN被膜を結果として形成する。この2ステップのアプローチは、より大きなプロセスマージンを可能にすると共に、単一ステップのアプローチを用いて得られたものと比較して改良された特性(例えば、減少応力)を有する複合TiN層を結果として生じさせる。

【0012】システム10

図1は、本発明の諸実施例を実施するのに使用できるウェーハ処理システム10を概略的に表わしている。この処理システム10は、処理チャンバ100、ガスパネル130及び制御ユニット110と共に、電源及び真空ポンプ等のハードウェア構成要素を備えているのが一般的である。処理チャンバ100の一例はTiNチャンバであり、これは、1998年12月14日に出願され通例のように譲渡された米国特許第09/211,998号「高温化学気相堆積チャンバ(High Temperature Chemical Vapor Deposition Chamber)」に従来から記載されており、参照によりこの明細書に組み込まれる。

【0013】処理チャンバ100

プロセスチャンバもしくは処理チャンバ100は、支持ベDESTAL150を通常備えており、この支持ベDESTAL150を使用して、半導体ウェーハ190等の基板を処理チャンバ100内に支持する。該支持ベDESTAL150は、通常、変位機構(図示せず)を用いて処理チャンバ100内で垂直方向に移動せらる。半導体ウェーハ190は、特定のプロセスに依存して、処理前にある 50 所望温度に加熱しなければならない。本発明において

は、ウェーハ支持ベDESTAL150は埋め込まれた加熱素子であるヒータ170により加熱される。例えば、支持ベDESTAL150は、AC電源106からの電流をヒータ170に印加することにより抵抗加熱しうる。半導体ウェーハ190は、次に支持ベDESTAL150によって加熱され、例えば400~750℃のプロセス温度範囲内に維持されることができる。熱電対等の温度センサ172もウェーハ支持ベDESTAL150内に埋め込まれていて、同支持ベDESTAL150の温度を通常の方法で監視する。例えば、測定温度をフィードバックループにおいて使用してヒータ170の電源106を制御し、ウェーハ温度を特定のプロセス適用例に適する所望温度に維持もしくは制御することができるようになっている。

【0014】ガスパネル130を通るガス流量の適切な制御及び調節は、複数の質量流量コントローラ（図示せず）と、コンピュータ等の制御ユニット110とにより行われる。シャワーヘッド120は、ガスパネル130からのプロセスガスが一樣に分散されて処理チャンバ100に導入されるのを許容する。例示的であるが、制御ユニット110は、中央処理ユニット（CPU）112と、支持回路114と、関連の制御ソフトウェア116を含むメモリとを備えている。この制御ユニット110は、ウェーハ搬送、ガス流量制御、温度制御、チャンバもしくはチャンバの脱気等のウェーハ処理に要求される種々のステップの自動制御を担っている。制御ユニット110と処理システム10の種々の構成要素との間の2方向通信は、信号バス118として一括して呼ばれる種々の信号ケーブルを介して扱われ、その幾つかが図1に図示されている。

【0015】真空ポンプ102は、処理チャンバ110を真空にすると共に、該処理チャンバ100内に適切なガス流量及び圧力を維持するために使用される。プロセスガスを処理チャンバ100内に導入するシャワーヘッド120は、ウェーハ支持ベDESTAL150の上方に配置されている。本発明において使用される「二系列ガス」シャワーヘッド120は、予混合することなく2種のガスを別個に処理チャンバ100に導入することを可能にする2つの別個の通路を有する。シャワーヘッド120の詳細は、「半導体ウェーハ処理システムにおけるシャワーヘッドのための二系列ガス表面板（Dual Gas Faceplate for a Showerhead in a Semiconductor Wafer Processing System）」と題して1998年6月16日

に出願され通例のように譲渡された米国特許願第09/098,969号に開示されており、参照によりこの明細書に組み込まれる。このシャワーヘッド120はガスパネル130に接続されており、該ガスパネルが処理手順の異なるステップで使用される種々のガスを、質量流量コントローラ（図示せず）を介して、制御し供給する。ウェーハの処理中、バージガス供給源104は、例えば不活性ガスであるバージガスを支持ベDESTAL150の底部周りに供給して、不所望の堆積物が支持ベDESTAL150上に形成するのを最小にする。

【0016】TiN被膜の堆積

理想的なTiN被膜は、特に、0.18μm以下の小さな寸法を有するプラグ充填適用例について、低い応力及び良好なステップカバレッジを有していなければならない。最適の所望特性を有する被膜を形成するためには、堆積プロセス条件の適切な調節が必要である。NH₃及びTiCl₄間の反応を用いるTiNの堆積に際して、ステップカバレッジ及び応力の特性が変化するTiN被膜を形成するために、例えば、NH₃:TiCl₄比を調節することができる。

【0017】標準のTiN堆積プロセスにおいては、650℃を超えるベDESTAL温度が約5の代表的なNH₃:TiCl₄比でしばしば用いられる。これは、200オングストローム厚さの被膜について2×10¹⁰ダイン/cm²程度の引張応力を有するTiN被膜を結果として生ずることになる。クラックは、約400オングストローム厚の被膜に成長し始める。一般に、TiN被膜の応力は、堆積温度を低下させること及び/又はNH₃:TiCl₄比を増大させることにより、減じることができる。しかし、NH₃:TiCl₄比の増大はステップカバレッジの減少になる。

【0018】本発明は、良好なステップカバレッジを有するクラックのない厚いTiN層を形成する2つの代替実施例を提供する。1つの実施例は、表1に例示したプロセスステップ（a）を使用する。第2実施例においては異なるNH₃:TiCl₄比を有する2つのプロセスステップ（a）及び（b）を交互に繰り返すことによって、「複合」TiN層を形成する。これら2つのステップ（a）及び（b）についてのプロセスパラメータは図1に例示されている。

【0019】

【表1】

表1

	ステップ (a)		ステップ (b)	
	範囲	好適範囲	範囲	好適範囲
NH ₃ (sccm)	30~200	100	100~500	150
N ₂ (sccm)	1000~5000	2000	1000~5000	2000
TiCl ₄ (sccm)	3~25	12	1~6	1.8
N ₂ (sccm)	500~2500	1000	500~2500	1000
He(sccm)	500~2500	1000	500~2500	1000
NH ₃ :TiCl ₄	2.5~17	8.5	40~250	85
ベDESTAL				
温度(℃)	400~600	500	400~600	500
圧力(トル)	5~50	20	5~50	20
Ar(sccm)	1000~5000	2000	1000~5000	2000
パージ				

【0020】図2(a)~(c)は、集積回路製造手順の異なる諸段階における基板200の概略断面を例示している。通常、基板200とは、被膜処理が行われる任意のワークピースを意味しており、また、基板構造250は、基板200上に形成される他の材料層と一緒に基板200を総括的に表わすために用いられている。処理の特定段階に依存するが、基板200は、シリコン半導体ウェーハに、又は該ウェーハ上に形成された他の材料層に相当している。図2(a)は、基板200上に(例えば、リソグラフィ及びエッチングにより)通常のように形成されパターン化された材料層202を有する基板構造250の断面図を例えば示している。材料層202は、基板200の頂面200Tまで延びるコンタクトホール202Hを形成するようにパターン化された酸化物(例えば、SiO₂)でよい。通常、基板200はシリコン、ケイ化物、或いは他の材料の層でよい。図2(a)に例示した実施例においては、基板200はシリコンであり、色々ある中で例えばケイ化チタン(TiSi_x)であるケイ化物層201はコンタクトホール202Hの底部202Bに形成されている。TiSi_x層201は、例えば、Tiをシリコン基板200及びパターン化された酸化物202を覆うように(例えば、物理気相堆積又はCVDにより)堆積させ、その後高温焼きなましすることにより形成され、その結果として、TiSi_x層201の形成になる。未反応のTi層203は酸化物層202の頂面202T上に残る(Tiの非相似堆積のため、Tiはコンタクトホール202Hの側部202Sには形成されない)。図2(b)は、図2(a)の基板構造250上に堆積されたTiN層204を示している。

【0021】本発明の1つの実施例において、TiN層もしくは被膜204は、表1のプロセスステップ(a)

に従ったNH₃及びTiCl₄間の反応を用いて、処理チャンバ100に類似するCVDチャンバもしくはチャンバにおいて形成される。基板構造250を有するウェーハ190をウェーハ支持ベDESTAL150上に装荷した後、TiN被膜堆積のために、NH₃及びTiCl₄を他のガスと一緒に処理チャンバ100内に導入する。TiCl₄は、二系列ガスシャワーヘッド120の1つのガスライン(図示せず)を経由して、ヘリウム(He)及び窒素(N₂)と一緒に導入される。チャンバ内で液体であるTiCl₄は、例えば液体噴射システム(図示せず)を使用してガスラインに供給される。通常、以下のガス流量範囲が使用できる。TiCl₄: 3~25 sccm(液体流量から較正), He: 500~2500 sccm, N₂: 500~2500 sccmである。He及びN₂は、通常、「希釈」ガスと言われている。He及びN₂を使用したのは例示的に過ぎず、アルゴン(Ar)や水素(H₂)等の他のガスも希釈ガスとして使用することができる。流量範囲で30~200 sccmのNH₃は、1000~5000 sccmの流量範囲のN₂等の希釈ガスと一緒に、二系列ガスシャワーヘッド120の第2ガスラインを経由して、処理チャンバ100に導入される。どちらのガスラインの希釈ガスも単一種のガスか、或いは組合せもしくは比率の異なる一種以上のガス、即ちガス混合物から構成することができる。希釈ガスの正確な比率もしくは組合せは本発明の実施に対して重要ではないが、第1及び第2のガスラインにおける各ガス流量間に多少の「バランス」が維持されていることが好ましい。2つのガスラインにおけるガス流量をほぼ均等に維持することによって、「逆流」問題の可能性を排除することができる。もっと好ましいのは、第1のガスラインにおけるNH₃の流量が約100 sccm、N₂の流量が約2000 sccm、そして第2のガスラ

インにおける $TiCl_4$ の流量が約12 sccm, N_2 の流量が約1000 sccm, Heの流量が約1000 sccmで TiN の堆積を行うことである。例えば10~50トルの範囲における約5トル、好ましくは約20トルより大きい全圧力と、400~600°Cの範囲内、例えば約550°C未満、好ましくは約500°CのベDESTAL温度とを使用することができる。特定のプロセス状態もしくは条件に依存するが、基板温度はベDESTAL温度より低い約30~40°Cとしうる。更に、1000~5000 sccm間の約2000 sccm、通常それより多くの底部不活性ガスバージ流量（例えば、Arその他の不活性ガス）が別のガスラインと処理チャンバ100の底部に設けられたバージガス供給源104とを經由して設定される。この不活性ガスバージ流量は、ウェーハ支持ベDESTAL150の裏側に不所望の堆積物が蓄積するのを最小にするのに役立つ。これらのプロセス条件下で、 1×10^3 ダイン/cm²程度の約 5×10^3 ダイン/cm²未満の膜応力を有するクラックのない TiN 層204を形成することができ、この TiN 層204は、ほぼ垂直に近い側壁と約7のアスペクト比を有するコンタクトホールを覆う約95%のステップカバレッジを備えている。（アスペクト比は、この例においては、コンタクトホール202Hの幅Wに対する深さdの比と定義される。） TiN 層204は、主として（220）及び（200）の結晶方位を有する。図2（c）は、コンタクトホール202Hの内部への TiN プラグ210の形成を示している。プラグ210は、例えば、ブランケットのエッチバック又は化学機械研磨等の適切な平坦化技術によって、図2（b）の構造から形成することができる。

【0022】もう1つの実施例において、「複合」 TiN 層は、ステップ（a）と呼ばれる上述のプロセスステップを別のプロセスステップ（b）と関連して使用することにより形成される。前述したように、 $NH_3 : TiCl_4$ 比は、応力、ステップカバレッジ、及び結晶構造等の堆積した TiN の被膜特性に影響する。プロセスステップ（a）に従って堆積した TiN 被膜は良好なステップカバレッジを示すが、膜応力は、厚い被膜の適用例については最適ではないかも知れない。しかし、 $NH_3 : TiCl_4$ 比を増すことによって、応力が減少した TiN 被膜を形成することができる。この実施例においては、ステップ（a）及びステップ（b）のプロセス状態もしくは条件を交互に使用して、異なる厚さの TiN 被膜を図2（a）の基板構造250上に堆積させている。

【0023】図3（a）~3（d）は、この代替実施例に従い処理を受ける基板200の概略断面を示している。例えば、図3（a）は、図2（a）のものと同一の基板構造350を示している。図3（b）は、厚さ t_1 までの基板構造350上に堆積された第1の TiN 層

302を示している。通常、プロセスステップ（a）又は（b）のどちらかを使用して最初の TiN 層302を基板構造350上に堆積させる。しかし、ケイ化物層201が主として $TiSi_x$ であれば、最初の TiN 層302を形成するのにプロセスステップ（b）を用いるのが好ましい。プロセスステップ（b）を用いて形成された TiN 層302は、（111）方位の様相と共に（200）結晶構造を示す。次いで、図3（a）に示すように、プロセスステップ（a）を用いて、厚さ t_2 の第2の TiN 層304を層302上に形成する。層304は層302と比較してステップカバレッジが良好であるから、厚さ t_2 は厚さ t_1 よりも厚いことが好ましい。その後、プロセスステップ（b）を繰り返して、図3（d）に示すように、厚さ t_3 の第3の TiN 層306を層304上に形成することができる。ステップ（a）及び（b）を用いるこの交互の層堆積を必要に応じて何度も繰り返し、最終的な複合 TiN 層310を生ずる。複合 TiN 層310の厚さ t_c は、各層302、304、306、...等の厚さ（ $t_1 + t_2 + t_3 + \dots$ ）の合計により得られる。通常、これらの交互層（構成成分層と言われることもある）302、304、306は異なる厚さで堆積させる。例えば、層302及び306は必ずしも互いに同一の厚さを有する必要はない。しかし、良好なステップカバレッジを有する構成成分層は、応力は低いステップカバレッジは悪い別の構成成分層よりも厚い厚さまで堆積させるのが好ましい。このようにして形成された複合 TiN 層310は、プロセスステップ（a）により提供される良好なステップカバレッジの利点と、プロセスステップ（b）による減少膜応力の利点とを組み合わせた利点をもつことになる。

【0024】例えば、約 1×10^3 ダイン/cm²未満の膜応力を有する TiN 層302が通常約20オングストローム未満の厚さ t_1 まで堆積される。約 5×10^3 ダイン/cm²未満の膜応力と約95%のステップカバレッジとを有する層304は、通常150~300オングストロームの間、好ましくは約200オングストロームの厚さ t_2 まで堆積される。この手順がステップ（a）及び（b）を交互に繰り返して必要に応じて何度も繰り返され、最終的な所望厚さの TiN 層が得られる。例えば、5堆積サイクルの反復プロセスを用いて、1000オングストローム厚さのクラックのない TiN 層が約90%の全ステップカバレッジで得られる。

【0025】特に、プロセスステップ（b）は、40~250の範囲内、好ましくは約85の $NH_3 : TiCl_4$ 比を用いることを必要とする。 NH_3 流量は100~500 sccmの範囲、好ましくは約150 sccmでよく、一方、 $TiCl_4$ 流量は1~6 sccmの範囲、好ましくは約1.8 sccmとしうる。他の希釈ガス流量、温度及び圧力範囲はステップ（a）についてと同じままである。

【0026】プロセス温度の低下及び $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ 比の増大とは、本発明の2つの重要な局面である。 TiN 被膜特性に対するこれら2つのパラメータは図4

(a)～6に例示されている。図4(a)は、約5の $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ 比を有する、約680℃のベDESTAL温度での標準 $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ 堆積プロセスを用いて基板400及びパターン化層402上に形成された TiN 層404の概略断面図を示している。層404の本質的に高い膜応力は、多数のクラック404Cが形成される結果となる。図4(b)は、 TiN 層404の厚さの関数として膜応力及び固有抵抗を示すグラフである。 TiN 層404の厚さが約200オングストロームから1000オングストローム以上に増すにつれて、膜応力は、約 2×10^{10} ダイン/cm²から約 1×10^{10} ダイン/cm²に減少する。被膜厚さの増大に伴う膜応力の低下というこの明らかなパラドクスは、「微小亀裂(micro-cracking)」、即ち膜応力の大部分を解放する層404内のクラック404Cの出現によって説明される。微小亀裂と共に、被膜固有抵抗も約140から260μオーム-cm以上に増加する。

【0027】図5(a)は、パターン化材料層502及び基板500上に形成されたクラックのない TiN 層504を示している。この層504は、 $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ 比を約60に増大させると共に、プロセス温度を約680℃に維持して堆積される。図4(a)の TiN 層402とは対照的に、この TiN 層504は微小亀裂に苦慮することはない。膜応力は、被膜厚さが増大しても 1.5×10^{10} ダイン/cm²程度の比較的に一定に留まり、一方、被膜固有抵抗は約120μオーム-cmから約100μオーム-cm未満に減少する。

【0028】クラックのない TiN 層は、 $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ 比を約5に維持しながらプロセス温度を約500℃まで下げることによっても形成することができる。図6は、約500μオーム-cmの固有抵抗を有する、厚さ1000オングストロームの層についての、 1×10^{10} ダイン/cm²未満に留まる膜応力を示している。

【0029】本発明は、標準の TiN 堆積プロセスと比較して $\text{NH}_3:\text{TiCl}_4$ 比を増大すると共に、プロセス温度を低下させることにより、低い応力及び良好なステップカバレッジの厚い TiN 層を形成する方法を提供する。本発明は、プラグ充てん等の適用例に特に適するが、集積回路製造の種々の段階において生じる多くのその他の基板構造に一般的に適用可能である。

【0030】本発明の教示内容を取り入れた幾つかの好適な実施例について図示し詳細に説明したが、当業者は、これら教示内容をやはり使用する多くのその他の変形実施例を容易に創出することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するために使用できる装置の概略図を示している。

【図2】(a)は本発明の一実施例に従った集積回路製造の一段階における基板構造の概略断面図を示し、

(b)は、本発明の一実施例に従った集積回路製造の別の段階における基板構造の概略断面図を示し、(c)は本発明の一実施例に従った集積回路製造の更に別の段階における基板構造の概略断面図を示している。

【図3】(a)は本発明の別の実施例に従った集積回路製造の一段階における基板構造の概略断面図を示し、

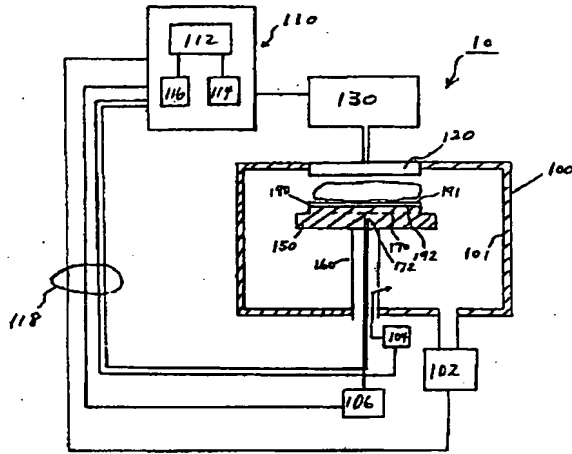
(b)は、本発明の別の実施例に従った集積回路製造の他の段階における基板構造の概略断面図を示し、(c)は本発明の別の実施例に従った集積回路製造の更に他の段階における基板構造の概略断面図を示し、(d)は本発明の別の実施例に従った集積回路製造の異なる他の段階における基板構造の概略断面図を示している。

【図4】(a)は微小亀裂を示す TiN 被膜の概略断面図であり、(b)は図4(a)の TiN 被膜についての応力及び固有抵抗を示すグラフである。

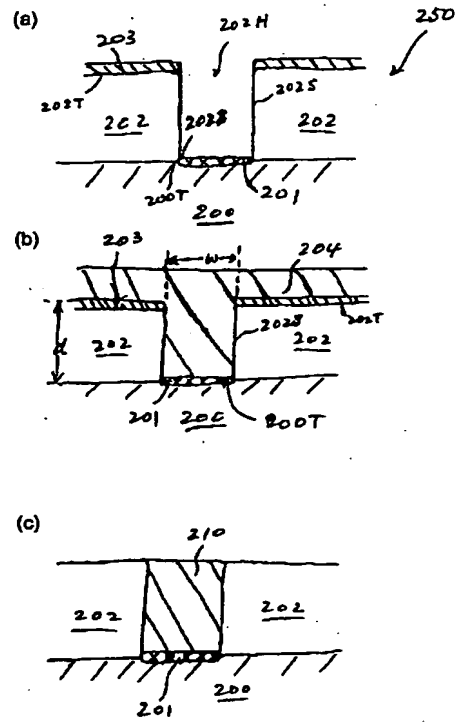
【図5】(a)はクラックのない TiN 被膜を例示する概略断面図であり、(b)は図5(a)の TiN 被膜についての応力及び固有抵抗を示すグラフである。

【図6】500℃で堆積された TiN 被膜の応力及び固有抵抗を示すグラフである。

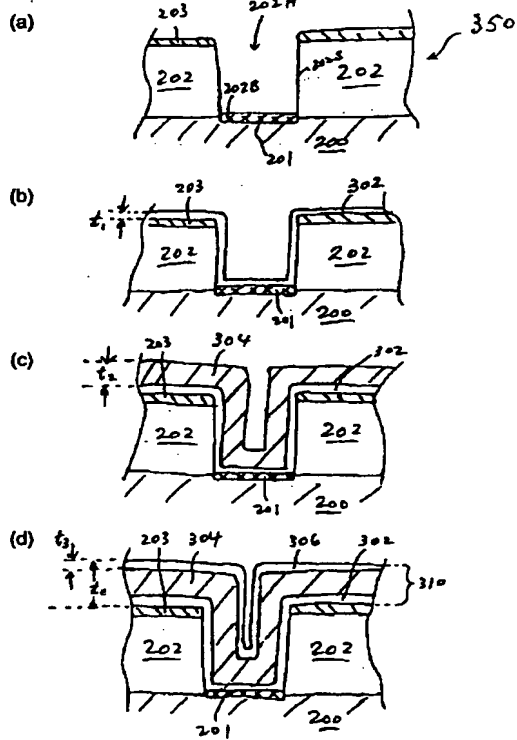
【図1】



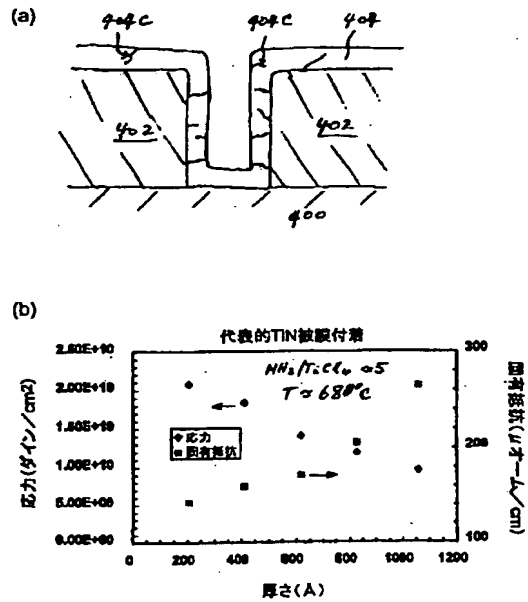
【図2】



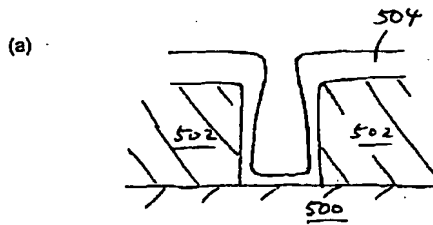
【図3】



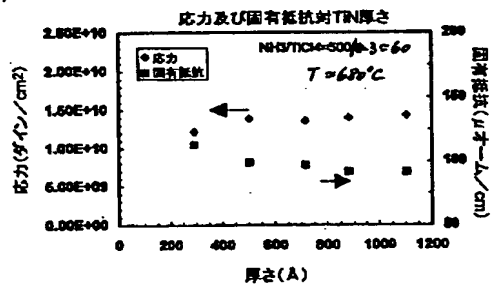
【図4】



【図5】

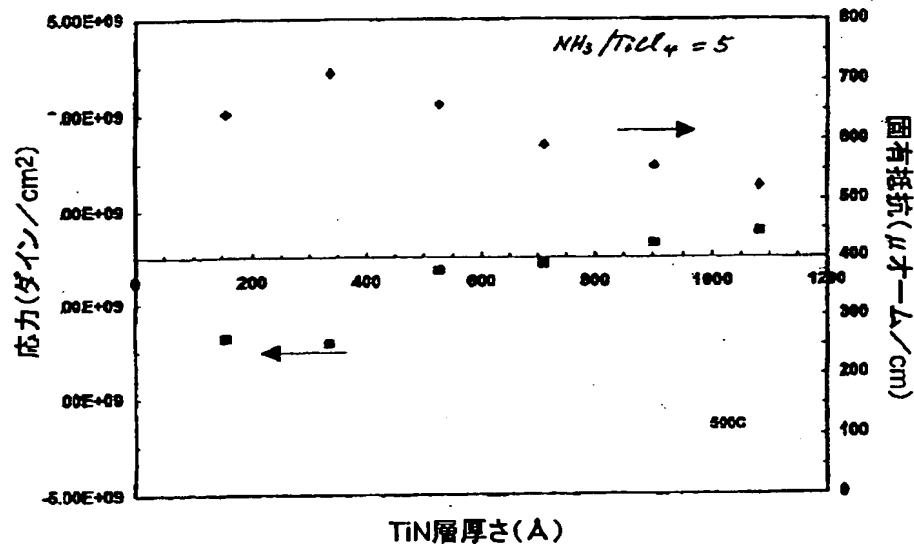


(b)



【図6】

固有抵抗及び応力対厚さ (500°C)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205
21/768

識別記号

F1

H01L 21/88
21/90

ターマコード(参考)

M
C

(72)発明者 シュリン ワン
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
サンタ クララ、 グラナダ アヴェニュー
ー 3450 ナンバー75

(72)発明者 ミン シー
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
ミルピタス、 ボメル ウェイ 138

(72)発明者 フレッド ウー
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
クバティノ、 オリオン ブレイス 7771

(72)発明者 ラマヌジャブラム エー、 スリニヴァス
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
サン ノゼ、 マウント ホーリー ドラ
イヴ 6609

(72)発明者 イェフダ デマヨ
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
サン ノゼ、 キャラ コート 2179

(72)発明者 ズヴィ ビー、 ランドー
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
パロ アルト、 ヴェンチュラ アヴェニ
ュー 275 ナンバー22

(72)発明者 メイ チャン
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
サラトガ、 コート ドゥ アルジェロ
12881

(72)発明者 ラッセル エルワンガー
アメリカ合衆国、 カリフォルニア州、
サン ワン パティースタ、 ミッション
ヴィンヤード ロード 565